

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069955 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 3/18, D06M 15/277, 13/332 (74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001166
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-031966 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿賀 司 (AGA, Tsukasa) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 坂下 浩敏 (SAKASHITA, Hirotooshi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 福森 正樹 (FUKUMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION COMPOSITION COMPRISING AGENT REPELLING WATER AND OIL

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤水性分散液組成物

(57) Abstract: An aqueous dispersion composition comprising an agent repelling water and an oil, characterized in that it comprises (A) a fluorine-containing polymer, and (B) a nonionic surfactant which is a copolymer having a structure wherein a polyoxyethylene block is present in the interior of a molecule thereof and polyoxyalkylene blocks (the alkylene group has three or more carbon atoms) are present in the outside of the molecule so that polyalkylene blocks are present towards the outside of the molecule from the polyoxyethylene block. The aqueous dispersion composition exhibits superior water and oil repelling performance capability and the stability in the application to a substrate to those of a conventional composition.

(57) 要約: (A) 含フッ素重合体、および (B) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック (アルキレン基の炭素数は 3 以上である。) が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする撥水撥油剤水性分散液組成物は、従来の撥水撥油剤水性分散液組成物よりも撥水撥油性に優れ、かつ加工安定性に優れている。

WO 2004/069955 A1

明 細 書

撥水撥油剤水性分散液組成物

5 技術分野

本発明は、合成繊維への撥水撥油性、特にナイロンへの撥油性の付与が著しく向上した水分散型の撥水撥油剤およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業的に広く使用されている。WO 00/37583には、特定の有機溶剤をもちいて、耐久性のある撥水撥油性および優れた貯蔵安定性を有する水分散型の撥水撥油剤を提供する方法が提案されている。特開
- 15 2002-275453には、良好な撥水撥油性を示し、製造安定性および製品の保存安定性に優れた水分散型撥水撥油剤組成物を得るために、特定の乳化剤であるポリオキシアルキレン鎖の両末端にポリオキシエチレン鎖を配したブロック共重合体および特定の重合開始剤をもちいる製造方法が提案されている。しかし
- 20 上記の撥水撥油剤組成物においても、近年の撥水撥油加工の多様性に伴ってかならずしも十分に満足のいく撥水撥油性、特に撥油性を示すものの提供には至っていないかった。

発明の開示

- 25 本発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、従来の撥水撥油剤組成物よりも撥水撥油性、特に撥油性に優れ、かつ加工安定性に優れた水分散型の撥水撥油剤水性分散液組成物を提供することを目的とする。

本発明は、(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは α -置換アクリル酸基を有

する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重合可能な重合性化合物との共重合体である含フッ素重合体、および

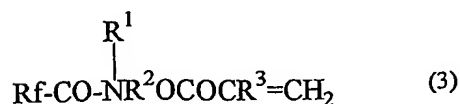
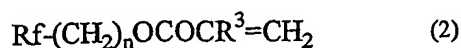
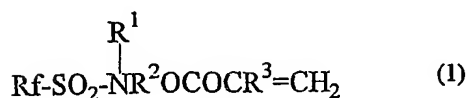
- (B) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック（アルキレン基の炭素数は3以上である。）が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする撥水撥油剤水性分散液組成物を提供する。

- 本発明は、該撥水撥油剤水性分散液組成物を基体に適用し、基体に重合体(A)を付着させることを特徴とする基体の処理方法、および該撥水撥油剤水性分散液組成物で基体を処理して得られた処理物をも提供する。

発明を実施するための形態

- 含フッ素重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは α -置換アクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

- パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは α -置換アクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物の例として、式：





- 5 [式中、R f は炭素数 1 ～ 2 1（例えば、3 ～ 2 1）のパーフルオロアルキル基
 またはパーフルオロアルケニル基、
 R¹ は水素または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、
 R² は炭素数 1 ～ 1 0 のアルキレン基、
 R³ は水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、C
 F X¹ X² 基（但し、X¹ および X² は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原
 10 子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数 1 ～ 2 1 の直鎖状または分岐
 状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換の
 フェニル基、
 Ar は置換基を有することもあるアリール基、
 n は 1 ～ 1 0 の整数を表わす。]

- 15 で示される（メタ）アクリレートエステルを挙げることができる。

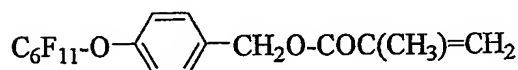
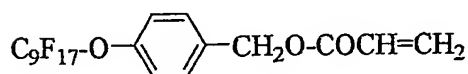
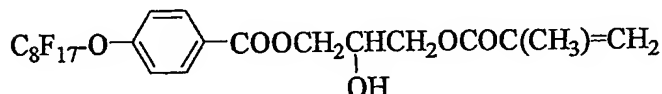
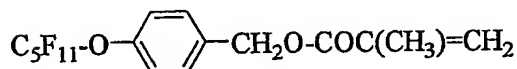
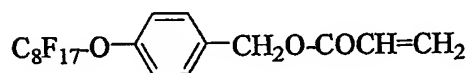
- 上記式において、R f 基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。
 R f 基の炭素数は、1 ～ 2 1、特に 2 ～ 2 0、特別には 4 ～ 1 6、例えば 6 ～ 1
 4 である。R f 基の炭素数は、1 ～ 6、特に 1 ～ 4 であってもよい。R f 基の例
 は、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-CF₂C
 20 F₂CF₂CF₃、-CF₂CF(CF₃)₂、-C(CF₃)₃、-(CF₂)₄CF₃、
 -(CF₂)₂CF(CF₃)₂、-CF₂C(CF₃)₃、-CF(CF₃)CF₂CF₂CF₃、
 -(CF₂)₅CF₃、-(CF₂)₃CF(CF₃)₂、-(CF₂)₄CF(CF₃)₂、
 -(CF₂)₇CF₃、-(CF₂)₅CF(CF₃)₂、-(CF₂)₆CF(CF₃)₂、

—(CF₂)₉CF₃等である。

アクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物の具体例は、次のとおりである。

- 5 CF₃(CF₂)₇(CH₂)OCOCH=CH₂、
 CF₃(CF₂)₆(CH₂)OCOC(CH₃)=CH₂、
 (CF₃)₂CF(CF₂)₆(CH₂)₂OCOCH=CH₂、
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂、
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOCH=CH₂、
 CF₃CF₂(CH₂)₂OCOCH=CH₂、
 10 CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂OCOCH=CH₂、
 CF₃(CF₂)₇SO₂N(CH₃)(CH₂)₂OCOCH=CH₂、
 CF₃(CF₂)₇SO₂N(C₂H₅)(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂、
 (CF₃)₂CF(CF₂)₆CH₂CH(OCOCH₃)CH₂OCOC(CH₃)=CH₂、
 (CF₃)₂CF(CF₂)₆CH₂CH(OH)CH₂OCOCH=CH₂、

15

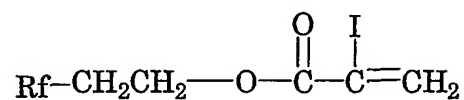
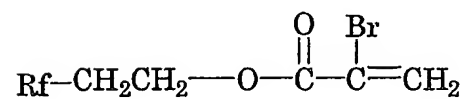
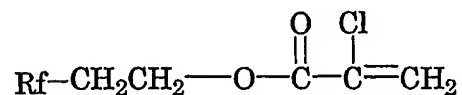
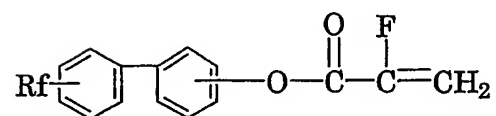
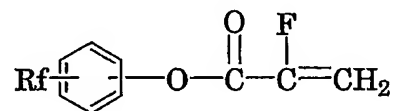
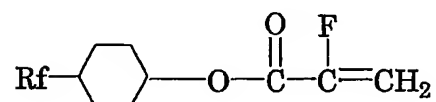
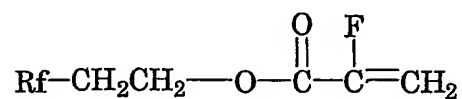


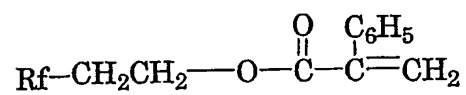
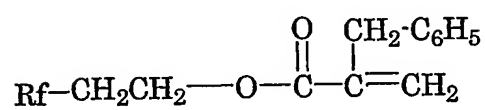
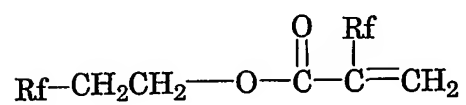
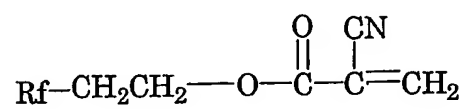
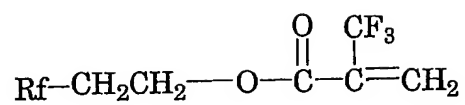
α-置換アクリル酸基において、α置換基の例は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で水素原子を置換した（例えば、炭素数1～21の）アルキル基（例えば、モ

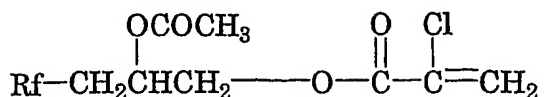
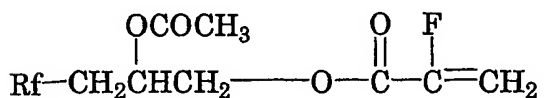
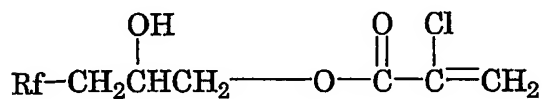
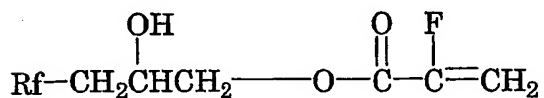
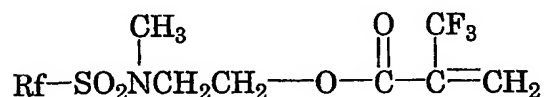
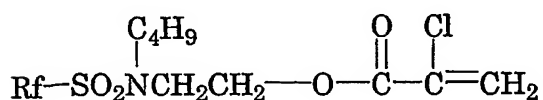
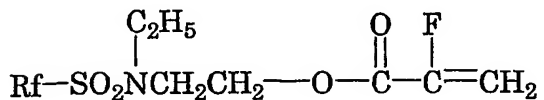
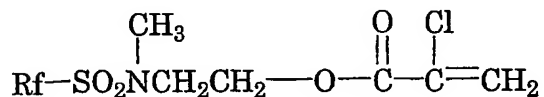
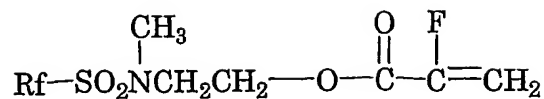
ノフルオロメチル基およびジフルオロメチル基)、シアノ基、芳香族基(例えば、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基)である。

α -置換アクリル酸基を有する含フッ素重合性化合物の具体例は、次のとおりである。

5







[式中、R f は炭素数1～21の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基である。]

- 5 他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、
- (1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、
- 10 (2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸

のビニルエステル類、

(3) スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、

5 (4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、

(5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、

(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、

10 (7) N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および

(8) 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。

15 他の重合性化合物として、含塩素重合性化合物（例えば、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン）を（重合体に対して、例えば1～50重量%の量で）含むことが好ましい。

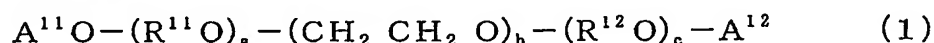
含フッ素重合体（A）の平均分子量は、1000～10000000、例えば1000～1000000であってよい。

20 本発明の組成物は界面活性剤（B）を含む。界面活性剤（B）は、ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキレンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック（アルキレン基の炭素数は3以上である。）が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロックが分子の内側にある化学構造を有する。界面活性剤（B）において、ポリオキシエチレンブロックの数は1以上であり、ポリオキシアルキレンブロックの数は2以上である。例えば、界面活性剤（B）は、（1）分子の中央にポリオキシエチレンブロックを配置し、その両端にポリオキシアルキレンブロックを配置した構造であるトリブロック型のコポリマー、あるいは（2）分子の中央に2～6価の有機基（例えば、4価であるエチレンジアミン基）を有し、有機基にポリオキシエチレンブロックーポリオキシアルキレンブロックが結合したコポリマーであってよい。

ポリオキシエチレンブロックが親水性であり、ポリオキシアルキレンブロック

(アルキレン基の炭素数は3以上である。)が疎水性である。オキシアルキレンにおける炭素数は、例えば、3～10であってよい。オキシアルキレンとしては、オキシプロピレン、オキシブチレン等が挙げられるが、中でも、オキシプロピレンが好ましい。

5 界面活性剤(B)の例は、式(1)：



[式中、 A^{11} および A^{12} は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～22のアルケニル基または $R^{13}C(=O)-$ (R^{13} は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基である。)であり、

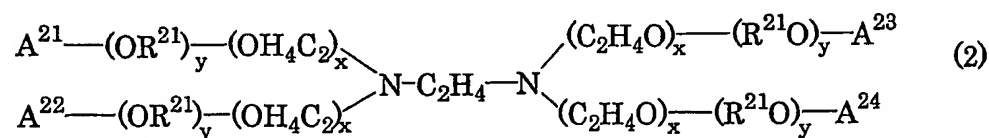
10 R^{11} および R^{12} は炭素数3以上のアルキレン基であり、

a、bおよびcは2以上の数であり、bはコポリマーに対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が5～80重量%になるような数である。]

で示されるコポリマー、および

式(2)：

15



[式中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} および A^{24} は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数2～22のアルケニル基または $R^{13}C(=O)-$ (R^{13} は炭素数1～22のアルキル基または炭素数2～22のアルケニル基である。)であり、

20

それぞれの R^{21} は、同一または異なって、炭素数3以上のアルキレン基であり、それぞれのxおよびyは、同一または異なって、2以上の数であり、xはコポリマーに対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が5～80重量%になるような数である。]

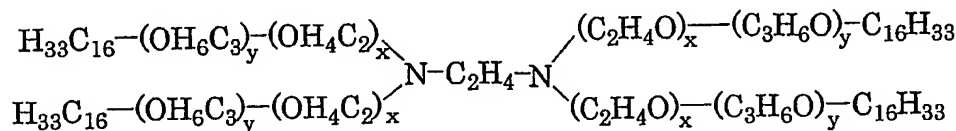
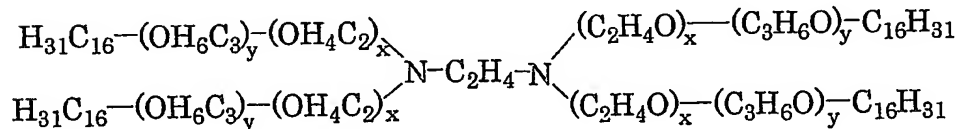
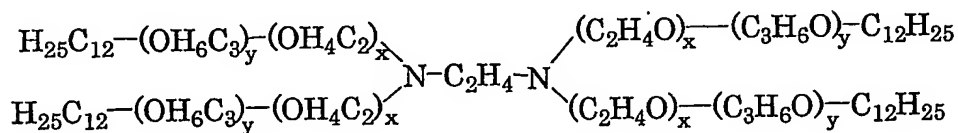
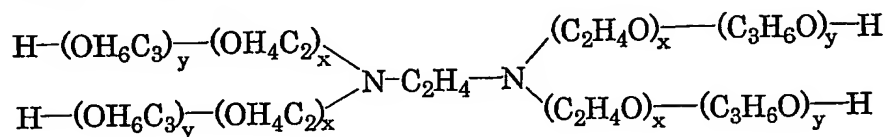
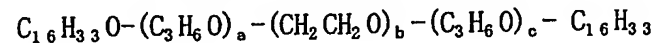
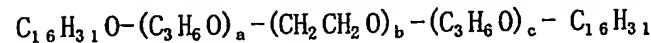
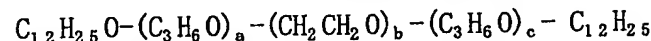
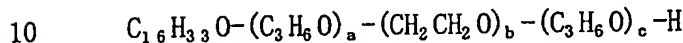
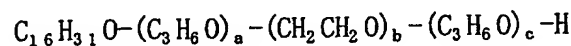
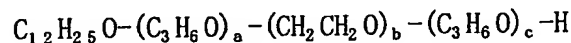
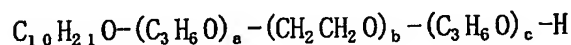
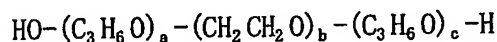
25

で示されるコポリマーである。

界面活性剤(B)の平均分子量は、500～20000、例えば1000～15000であってよい。式(1)のコポリマーの平均分子量は1000～100

00であることが好ましく、式(2)のコポリマーの平均分子量は平均分子量2000～15000であることが好ましい。平均分子量は、標準ポリエチレングリコール換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定したものである。

5 界面活性剤(B)の具体例は、次のとおりである。



15 [式中、a、b、c、xおよびyは2以上の数である。]

ポリオキシエチレンブロックの割合が界面活性剤(B)(コポリマー)の分子

量に対して、下限が5重量%、例えば7重量%、特に10重量%であり、一方、上限が80重量%、例えば50重量%、特に40重量%、特別に35重量%であるような割合であることができる。界面活性剤(B)は1種単独でも2種以上を併用することもできる。

- 5 界面活性剤(B)は乳化液の安定性をよくするために、モノマーを乳化する前に、あるいは乳化した後で重合する前に、あるいはモノマーを重合した後に、保護コロイドとして重合液に加えられる。界面活性剤(B)の量は重合体(A)100重量部当たり0.01~30重量部、例えば1~20重量部であってよいが、加える量により貯蔵安定性や風合いが損なわれることはない。

- 10 本発明では界面活性剤(B)に加えて、界面活性剤(B)以外の界面活性剤(C)を併用することが好ましい。界面活性剤(C)としては、陽イオン性、陰イオン性または非イオン性乳化剤があげられるが、陽イオン性乳化剤または非イオン性乳化剤あるいは両者の混合物であるのが望ましい。

- 陽イオン性乳化剤には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメ
15 チルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム
ブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメ
チルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチル
アンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アン
モニウムクロライド、ベンジルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモ
20 ニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、N-
[2-(ジエチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。

- 非イオン性乳化剤には、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクタ
チルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン($C_{12} - C_{16}$)
チオール、ソルビタンモノ脂肪酸($C_7 - C_{19}$)またはアルキル($C_{12} -$
25 C_{18})アミンなどとの縮合生成物が包含される。

界面活性剤(C)は、モノマーを乳化する前に、あるいは乳化した後で重合する前に、あるいはモノマーを重合した後に、重合液に加えられる。

界面活性剤(C)の量は重合体(A)100重量部当たり、40重量部以下、好ましくは0.01~30重量部、例えば1~20重量部であってよい。

本発明では重合体の分散性の向上を目的とし、必要に応じて有機溶剤を加えることができる。有機溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類、エチレングリコール、ポリエチレングリコールのごときエチレングリコール誘導体および、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルのごときエチレングリコール誘導体のアルキルエーテル類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのごときプロピレングリコール誘導体、シクロデキストリン、デキストリンのごときポリエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルのごときエステル類、N-アルキルピロリドン等である。有機溶剤の量は重合体100重量部当たり5～200重量部、例えば10～100重量部、特に20～80重量部であってよい。

本発明の水性分散液を製造するには、重合開始剤および必要により界面活性剤の存在下で重合性化合物を、有機溶剤を加えた水中で乳化重合して、重合体の乳濁液を得る。必要に応じて、乳濁液に、水および／または界面活性剤を加える。また必要に応じて有機酸を使用してもよい。

また目的に応じてさらに架橋剤、他の重合体、他の撥水剤、撥油剤、防汚剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、防縮剤、風合い加工剤、柔軟仕上げ剤、消泡剤等の添加剤等を含んでもよい。

架橋剤としては、ブロック化イソシアネート化合物、メラミン樹脂化合物、グリオキザール系樹脂化合物、尿素系樹脂化合物、架橋性単量体（N-メチロールアクリルアミド、2-イソシアネートエチルメタクリレートのプロック化体等）を必須重合単位とする重合体等が挙げられ、ブロック化イソシアネート化合物またはメラミン樹脂化合物が好ましい。ここで、ブロック化イソシアネート化合物としては、重合性不飽和基を有しない化合物であり、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。メラミン樹脂化合物としては、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等が挙げられる。

本発明の水性分散液を適用する適当な基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットならびに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質

から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作られた製品である。基体は、繊維、糸または布の形態である繊維製品であることが好ましい。

5 基体は、ナイロン繊維単独またはナイロン繊維と他の繊維素材との混合物から構成されていることが好ましい。ナイロンはその製造方法により数種が製造販売されているが、その製造方法によらずいずれが用いられてもよい。例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、およびこれらの製造に用いられる原料の成分を有する共重合ナイロン等があげられる。ナイロン繊維と他の繊維素材との混合物としては、例えば、ナイロンとポリエステル混合物、
10 ナイロンと綿の混合物、ナイロンとポリウレタンの混合物、ナイロンと綿とポリウレタンの混合物、ナイロンとウールの混合物、ナイロンとアクリルとポリウレタンの混合物、ナイロンとポリエステルと麻の混合物等が挙げられる。

水性分散液を基体に適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パディング、ロール被覆あるいはこれらの方法の組み合わせによるのが望ましい。例えば、浴の固形分量を0.1～10重量%にすることによってパッド浴として使用する。基体
15 をこの浴でパッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除いて乾燥吸収（基体上の乾燥重合体の重量）が基体の約0.01～1重量%となるようにする。次いで処理基体を100～200℃に加熱するのがよい。

発明の好ましい態様

20 以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

特性は、次のようにして測定した。

撥水撥油性

重合体分散液を固形分濃度が0.5重量%になるよう水で希釈して処理液を調製する。ナイロンタフタ布（カネボウ製ナチュレーヌ、ナイロン6、紺色染色
25 布）を処理液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ40%とし、100℃で2分間乾燥し、160℃で1分間熱処理した後に、処理布の撥水撥油性を評価する。

撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性No.（下記表1参照）をもって表す。

撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表1	
撥水性No.	状態
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

5

表2		
撥油性	試験溶液	表面張力 (dyne/cm、25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン35/ ヌジョール65混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	—

撥水撥油性の洗濯耐久性

JIS L-0217-103法による洗濯を3回繰り返して行い、その後の撥水撥油性を評価する(HL-3)。

貯蔵安定性

10 水性分散液（固形分30重量%）を、40℃で1ヶ月保存し、沈降の発生を観察する。

- ：全く沈降なし
- △：わずかに沈降あり
- ×：多く沈降あり

風合い

5%濃度の処理を施したナイロン（Ny）布を用意し、触手によりこれらの差異を以下の基準により判定した。

○：未処理布とほとんど同じ、

5 △：未処理布よりやや硬いが問題となる程度ではない

×：未処理布より明らかに硬い

実施例 1

1 Lフラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ （ $n=6, 8, 10, 12, 14$ （ n の平均8）の化合物の混合物）100 g、ステアリルアクリレート50 g、N-メチロールアクリルアミド2 g、純水200 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル50 g、酢酸0.3 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル4 g、ポリオキシエチレンセチルエーテル10 g、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレントリブロック共重合体
15 $[HO-(C_3H_5O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_5O)_c-H]$ （ a, b および c は2以上の数である。）（平均分子量3100、オキシエチレンの割合が20重量%）] 4 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.75 gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。

20 水性分散液の特性を評価した。結果を表3に示す。

実施例 2

1 Lフラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ （ $n=6, 8, 10, 12, 14$ （ n の平均8）の化合物の混合物）100 g、ステアリルメタクリレート50 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート2
25 g、純水200 g、トリプロピレングリコール40 g、酢酸0.3 g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド4 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル10 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩0.75 gを添加し、60℃

で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分散液にポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体 $[HO-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H]$ (a, b および c は2以上の数である。) (平均分子量3100、オキシエチレンの割合が20重量%)] 3gを入れ、1時間攪拌させて水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表3に示す。

実施例3

1Lフラスコに $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=6, 8, 10, 12, 14 (nの平均8) の化合物の混合物) 100g、ステアリルアクリレート25g、2-エチルヘキシルメタクリレート25g、ダイアセトンアクリルアミド1.2g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート0.8g、純水200g、トリプロピレングリコール80g、酢酸0.3g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド4g、ポリオキシエチレンセチルエーテル6g、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体 $[HO-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H]$ (a, b および c は2以上の数である。) (平均分子量2800、オキシエチレンの割合が10重量%)] 4gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.75gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分散液にポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体 $[HO-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H]$ (a, b および c は2以上の数である。) (平均分子量2800、ポリオキシエチレンの割合が10重量%)] 3gを入れ、1時間攪拌させて水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表3に示す。

実施例4

1Lオートクレーブに $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=6, 8, 10, 12, 14 (nの平均8) の化合物の混合物) 150g、ステ

アリルアクリレート 75 g、ダイアセトンアクリルアミド 3 g、純水 300 g、
 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 75 g、酢酸 0.45 g、ジ硬化牛
 脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド 6 g、ポリオキシエチレンセチルエ
 ーテル 9 g、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレ
 5 ントリブロック共重合体 $[HO-(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H]$ (a, b およ
 び c は 2 以上の数である。) (平均分子量 3100、オキシエチレンの割合が 2
 0 重量%)] 6 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。
 乳化後 n-ドデシルメルカプタン 1.5 g を添加し、さらに塩化ビニル 45 g を
 圧入充填した。さらに 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 1.
 10 12 g を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。
 水性分散液の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

実施例 5

1 L オートクレープに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ (n
 15 = 6, 8, 10, 12, 14 (n の平均 8) の化合物の混合物) 150 g、ステ
 アリルアクリレート 37.5 g、ラウリルアクリレート 37.5 g、N-メチロ
 ールアクリルアミド 1.8 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレ
 ート 1.2 g、純水 300 g、トリプロピレングリコール 75 g、エチレングリ
 コール 15 g、酢酸 0.45 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロ
 20 ライド 6 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 15 g を入れ、攪拌下に 6
 0℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。乳化後 n-ドデシルメルカプタン 1.
 5 g を添加し、さらに塩化ビニル 45 g を圧入充填した。さらに 2, 2'-アゾ
 ビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 1.12 g を添加し、60℃ で 5 時間反
 25 応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分散液にポリオキシプロピ
 レンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレントリブロック共重合体 $[HO-$
 $(C_3H_6O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(C_3H_6O)_c-H]$ (a, b および c は 2 以上の数である。)
 (平均分子量 2800、オキシエチレンの割合が 10 重量%)] 4.5 g を入れ、
 1 時間攪拌させて水性分散液を得た。
 水性分散液の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 1

1 L フラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ ($n=6, 8, 10, 12, 14$ (n の平均 8) の化合物の混合物) 100 g、ステアリルアクリレート 50 g、N-メチロールアクリルアミド 1.2 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 0.8 g、純水 200 g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 g、酢酸 0.3 g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド 4 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 10 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 0.75 g を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 2

1 L フラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ ($n=6, 8, 10, 12, 14$ (n の平均 8) の化合物の混合物) 100 g、ステアリルメタクリレート 50 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 2 g、純水 200 g、トリプロピレングリコール 40 g、酢酸 0.3 g、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド 4 g、ポリオキシエチレンセチルエーテル 6 g、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリブロック共重合体 $[HO-(CH_2CH_2O)_p-(C_3H_6O)_q-(CH_2CH_2O)_r-H]$ (p, q および r は 2 以上の数である。) (平均分子量 2900、ポリオキシエチレンの割合が 40 重量%) 4 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩 0.75 g を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 3

1 L フラスコに $C_n F_{2n+1} CH_2 CH_2 OCOCH=CH_2$ ($n=6,$

- 8, 10, 12, 14 (nの平均8)の化合物の混合物) 100 g、ステアリル
 アクリレート25 g、2-エチルヘキシルメタクリレート25 g、ダイアセント
 ンアクリルアミド1.2 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレー
 ト0.8 g、純水200 g、トリプロピレングリコール80 g、酢酸0.3 g、
 5 ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド4 g、ポリオキシエチレン
 ラウリルエーテル10 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散
 させた。2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩0.75 gを添
 加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分
 散液にポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリブ
 10 ロック共重合体 $[\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r-\text{H}]$ (p, qおよびrは
 2以上の数である。) (平均分子量2900、ポリオキシエチレンの割合が40
 重量%)] 4 gを入れ、1時間攪拌させて水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表3に示す。

15 比較例4

- 1 Lオートクレーブに $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (n
 =6, 8, 10, 12, 14 (nの平均8)の化合物の混合物) 150 g、ステ
 アリルアクリレート75 g、ダイアセントンアクリルアミド3 g、純水300 g、
 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル75 g、酢酸0.45 g、ジ硬化牛
 20 脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド6 g、ポリオキシエチレンセチルエ
 ーテル15 gを入れ、攪拌下に60℃で15分間、超音波で乳化分散させた。乳
 化後n-ドデシルメルカプタン1.5 gを添加し、さらに塩化ビニル45 gを圧
 入充填した。さらに2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩1.
 12 gを添加し、60℃で5時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。

- 25 水性分散液の特性を評価した。結果を表3に示す。

比較例5

1 Lオートクレーブに $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (n
 =6, 8, 10, 12, 14 (nの平均8)の化合物の混合物) 150 g、ステ

- 5 アリルアクリレート 37.5 g、ラウリルアクリレート 37.5 g、N-メチロールアクリルアミド 1.8 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 1.2 g、純水 300 g、トリプロピレングリコール 75 g、エチレングリコール 15 g、酢酸 0.45 g、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド 6 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 15 g を入れ、攪拌下に 60℃ で 15 分間、超音波で乳化分散させた。乳化後 n-ドデシルメルカプタン 1.5 g を添加し、さらに塩化ビニル 45 g を圧入充填した。さらに 2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2 塩酸塩 1.12 g を添加し、60℃ で 5 時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。さらにこの水性分散液にポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリブロック共重合体 [HO-(CH₂CH₂O)_p-(C₃H₆O)_q-(CH₂CH₂O)_r-H (p, q および r は 2 以上の数である。)] (平均分子量 2900、ポリオキシエチレンの割合が 40 重量%)] 6 g を入れ、1 時間攪拌させて水性分散液を得た。

水性分散液の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

表 3

表3

	撥水撥油性				貯蔵 安定性	風合い
	初期		HL-3			
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性		
実施例 1	5	5	4	4	△	○
実施例 2	5	6	4	5	○	○
実施例 3	5	6	4	4	○	○
実施例 4	5	5	5	4	○	△
実施例 5	5	6	5	5	○	△
比較例 1	5	1	4	1	○	○
比較例 2	5	2	4	0	○	○
比較例 3	5	2	4	0	○	○
比較例 4	5	1	5	1	○	△
比較例 5	5	2	4	1	○	△

発明の効果

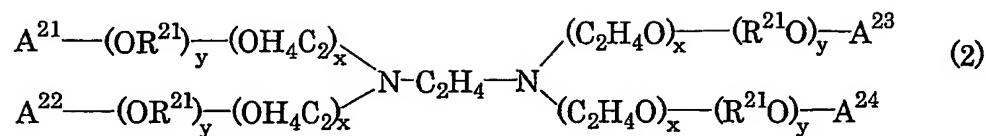
本発明によれば、従来の撥水撥油剤水性分散液組成物よりも撥水撥油性、特に

撥油性に優れ、かつ加工安定性に優れた水分散型の撥水撥油剤水性分散液組成物が得られる。

請 求 の 範 囲

1. (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基および
 アクリル酸基もしくはメタクリル酸基もしくは α -置換アクリル酸基を有する重
 5 合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共重
 合可能な重合性化合物との共重合体である含フッ素重合体、および
- (B) ポリオキシエチレンブロックから分子の外側に向かってポリオキシアルキ
 レンブロックが存在するように、ポリオキシアルキレンブロック（アルキレン基
 の炭素数は3以上である。）が分子の外側にあり、ポリオキシエチレンブロック
 10 が分子の内側にある構造を有するコポリマーである非イオン性界面活性剤
 を含有することを特徴とする撥水撥油剤水性分散液組成物。
2. 界面活性剤（B）が、分子の中央にポリオキシエチレンブロックを配置し、
 その両端にポリオキシアルキレンブロックを配置した構造であるトリブロック型
 15 のコポリマーである請求項1に記載の組成物。
3. 界面活性剤（B）が、式（1）：
- $$A^{11}O-(R^{11}O)_a-(CH_2CH_2O)_b-(R^{12}O)_c-A^{12} \quad (1)$$
- [式中、 A^{11} および A^{12} は水素原子、炭素数1～22のアルキル基または炭素数
 20 2～22のアルケニル基または $R^{13}C(=O)-$ （ R^{13} は炭素数1～22のアルキル
 基または炭素数2～22のアルケニル基である。）であり、
 R^{11} および R^{12} は炭素数3以上のアルキレン基であり、
 a 、 b および c は2以上の数であり、 b はコポリマーに対してポリオキシエチレ
 ンブロックの重量割合が5～80重量%になるような数である。]
- 25 で示されるコポリマーである請求項2に記載の組成物。
4. 界面活性剤（B）が、分子の中央に2～6価の有機基を有し、有機基にポ
 リオキシエチレンブロックーポリオキシアルキレンブロックが結合したコポリマ
 ーである請求項1に記載の組成物。

5. 界面活性剤 (B) が、式 (2) :



5

[式中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} および A^{24} は水素原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 2 ~ 22 のアルケニル基または $R^{13}C(=O)-$ (R^{13} は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基または炭素数 2 ~ 22 のアルケニル基である。) であり、

それぞれの R^{21} は、同一または異なって、炭素数 3 以上のアルキレン基であり、
 10 それぞれの x および y は、同一または異なって、2 以上の数であり、 x はコポリマーに対してポリオキシエチレンブロックの重量割合が 5 ~ 80 重量%になるような数である。]

で示されるコポリマーである請求項 4 に記載の組成物。

15 6. 界面活性剤 (B) におけるポリオキシアルキレンブロックがポリオキシプロピレンブロックである請求項 1 に記載の組成物。

7. 請求項 1 に記載の撥水撥油剤水性分散液組成物を基体に適用し、基体中含フッ素重合体 (A) を付着させることを特徴とする基体の処理方法。

20

8. 基体が、ナイロン繊維単独またはナイロン繊維と他の繊維との混合物である請求項 7 に記載の方法。

25 9. 含フッ素重合体 (A) を含む液に、界面活性剤 (B) を添加する請求項 7 に記載の方法。

10. 請求項 1 に記載された撥水撥油剤水性分散液組成物で基体を処理するこ

とによって得られた処理物であって、基体が、ナイロン繊維単独またはナイロン繊維と他の繊維との混合物である処理物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M13/332

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M13/332

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-220539 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 August, 2002 (09.08.02), Par. No. [0038] (Family: none)	1-10
A	JP 55-71779 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 May, 1980 (30.05.80), Page 3, upper right column (Family: none)	1-10
A	JP 63-90587 A (Nicca Chemical Industry Co., Ltd.), 21 April, 1988 (21.04.88), Page 3, upper left column to upper right column (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2004 (31.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M13/332

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M13/332

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-220539 A (旭硝子株式会社) 2002. 08. 09 【0038】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 55-71779 A (ダイキン工業株式会社) 1980. 05. 30 第3頁右上欄 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 63-90587 A (日華化学工業株式会社) 1988. 04. 21 第3頁左上欄-右上欄 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一

4V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

THIS PAGE BLANK (USPTO)